

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ З ЛАНЦЮГОВОЮ СТРУКТУРОЮ

Гребенюк А.Г.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, grebenyuk_ag@ukr.net

Фазові переходи в твердих тілах на сьогодні є предметом всебічного вивчення експериментальними та теоретичними методами. З точки зору теоретичного моделювання, найбільш простими і наочними є структурні перетворення в одновимірних (ланцюгових) системах, які можуть відбуватися при зміні температури або тиску. Такими є карбін [1], діоксид ванадію, тригалогеніди титану і цирконію та інші сполуки. Особливістю розгляду таких структур є необхідність задоволення граничних умов при побудові скінчених (обмежених у просторі) ланцюгових моделей. При переході до циклічних (кільцевих) моделей можна природним шляхом позбутися цієї незручності. Однак, очевидним недоліком таких циклічних структур є стерична напруга через відхилення кута (наприклад, C-C-C) від розгорнутого, що вимагає наявності в моделі достатньої кількості атомів.

В роботі досліджено фазовий перехід карбіну – лінійної форми вуглецю, низькотемпературна модифікація якої являє собою поліацетиленовий ланцюг, а високотемпературна – кумуленовий. За експериментальними даними [1], цей перехід відбувається при температурі 2100 К та тиску 9 ГПа. Теоретичні оцінки [2] дають величину енергії переходу близько 32 кДж/моль.

Побудовано кільцеві моделі обох модифікацій речовини (вони складаються з 8-36 атомів). Квантовохімічні розрахунки рівноважної просторової будови та енергетичних характеристик моделей виконано обмеженим методом Хартрі-Фока з використанням мінімального валентно-розщепленого базисного набору (3-21G) за допомогою програмного комплексу PC GAMESS [3] (версія 6.4, створена проф. А. Грановським у Московському державному університеті, Росія). Накладання зовнішнього тиску моделювалось оточенням досліджуваної структури зовнішнім кільцем із атомів гелію із фіксованою відстанню He-He (рис. 1); її зменшення відповідало збільшенню величини тиску [4]. При досягненні певної величини тиску, внаслідок оптимізації геометричних параметрів системи, поліацетиленова структура перетворювалась на кумуленову.

Оцінити величину енергетичного ефекту фазового переходу α -карбін – β -карбін можна зробити навіть при використанні результатів розрахунків невеликих молекул ацетиленового ($\text{HC}\equiv\text{CH}$ та $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) та кумуленового ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ та $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) типів, різниця брутто-формул (а отже, і величин повної енергії) яких відповідає двом ланкам ідеальної структури однієї або іншої форм карбіну ($-\text{C}\equiv\text{C}-$ та $=\text{C}=\text{C}=$): відповідне значення складає 26,9 кДж/моль.

Для кільцевих моделей розраховані значення енергії переходу є близькими до згаданої величини, причому зі збільшенням числа атомів у моделі вона поступово (монотонно) зменшується (C_8 – 36,8; C_{12} – 29,3; C_{16} – 26,7; C_{24} – 24,7; C_{36} – 23,9 кДж/моль). Прямий розрахунок залежності величин вільної енергії Гіббса (ΔG) від температури для таких структур засвідчив, що очікувана температура фазового переходу сягає далеко за 4000 К і коректна її оцінка вимагає явного врахування зовнішнього тиску.

Тиск, необхідний для здійснення фазового переходу, розраховували як першу похідну повної енергії системи за її об'ємом (на рис. 2 наведено питому енергію модифікацій карбіну, а за нуль на шкалі енергій обрано питому енергію α -модифікації за відсутності атомів гелію; P_x – тиск переходу). З цією метою обчислювали об'єм тора завтовшки 4 Å (згідно попередніх розрахунків, рівноважна відстань між двома паралельними ланцюгами карбіну складає 3,8-4,1 Å).

Для моделі, що складається з 8 атомів вуглецю в оточенні 8 атомів гелію, при накладанні зовнішнього тиску 22,8 ГПа питома енергія переходу зменшується з 36,8 до 34,9 кДж/моль, а температура переходу, розрахована із зміни енергії Гіббса, складає 4140 К, тоді

як розрахунок цієї величини за формулою $T = \Delta E/R$ (де R – універсальна газова константа) дає лише 3355 К. Ці величини істотно більші за експериментальні, що свідчить про недостатність використаної моделі.



Рис. 1 – Молекулярна модель $\text{He}_{16}\text{-C}_{16}$

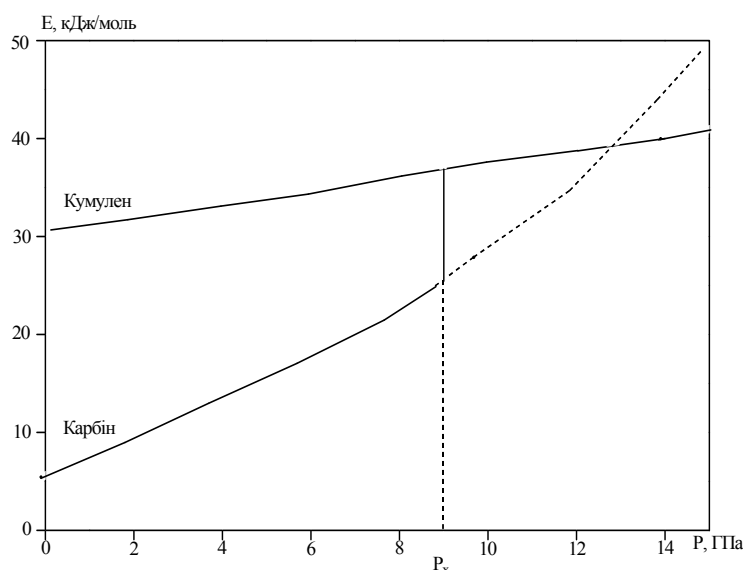


Рис. 2 – Вплив зовнішнього тиску на енергію фазового переходу в карбіні (модель $\text{He}_{16}\text{-C}_{16}$)

Перехід до більшої моделі (12 атомів вуглецю в оточенні 12 атомів гелію) істотно поліпшує результати розрахунків: питома енергія переходу зменшується з 29,3 до 17,6 кДж/моль, що вимагає зовнішнього тиску 9,44 ГПа, а температура переходу складає 2131 К, що є дуже близьким до експериментальних даних. Ще більша модель (16 атомів вуглецю в оточенні 16 атомів гелію) дає температуру переходу 2073 К і вимагає зовнішнього тиску 8,93 ГПа. Подальше збільшення розмірів моделі (24 та 36 атомів) не вносить істотних змін до значень тиску і температури фазового переходу, що можна пояснити незначним відхиленням кута С-С-С від розгорнутого.

Отже, параметри фазового переходу в твердих тілах з ланцюговою структурою можна коректно оцінити шляхом квантовохімічних розрахунків властивостей порівняно простих циклічних моделей. Однак моделювання твердих фаз неорганічних речовин, що містять атоми важких елементів (особливо це стосується сполук перехідних металів, де, як правило, необхідно враховувати наявність високоспінових станів), які утворюють ланцюги складної будови, потребує значно більших обчислювальних ресурсів, ніж у випадку карбіну (зокрема, для розрахунку коливальних спектрів та термодинамічних характеристик обраних молекулярних моделей).

1. Лебедев Б.В. Термодинамика карбина // Изв. Академии наук. Сер. хим. – 2000. – № 6. – С.971-980.
2. Cataldo F. On the enthalpy of formation of the most known carbon allotropes // Fullerene Sci. and Technol. 1997. – V. 5, N 7. – P.1615-1620.
3. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic structure system: Review / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz *et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P.1347-1363.
4. Ross N.L. A molecular orbital study of $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ under simulated compression / N.L. Ross, E.P. Megher // Amer. Miner. – 1984. – V. 69, N 11-12. – P.1145-1149.